

564

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

50 MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

564 de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

52

Procédé pour la production photographique correspondante

Société dite : FERRANIA S.

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 41.456

N° 1.457.172

Classification internationale :

G 03 c

FR.1.456,172 Dimethylaminoalkanes are prepd. by reacting the corresponding C<sub>8</sub>-70 nitroparaffins with formaldehyde and hydrogen in the presence of nickel, advantageously at 25° to 200° C. 22.11.65 (23.11.64 USA as 413301) GULF RESEARCH DEVELOPMENT CO.

matériel ORALUPPI.)

...ANCE

DIV. 120

Demandé le 8 décembre 1965, à 16<sup>h</sup> 15<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 19 septembre 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 44 du 28 octobre 1966.)

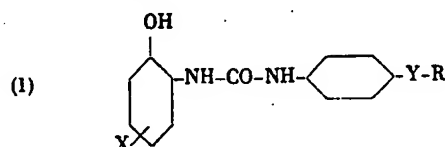
(Demande de brevet déposée en Italie le 12 décembre 1964, sous le n° 26.509/64, au nom de la demanderesse.)

L'invention est relative à un procédé pour la production d'images photographiques en couleurs dans les tons bleu-vert, par développement chromogène, ainsi qu'à un matériel photographique pour la mise en œuvre de ce procédé.

Pour obtenir des images bleues-vertes, on utilise, comme on le sait, des formateurs de colorants (copulants) o-naphtoliques et phénoliques substitués en position 2 et 3 par rapport à OH, en général avec des groupes carbonamidiques, acylaminiques, sulfonamidiques ou sulfonacylamidiques. Parmi ces composés, on préfère toujours la série des naphthols, du fait que les copulants dérivés des phénols donnent naissance par développement chromogène, comme on le sait, à des colorants qui sont peu stables à la lumière; en outre, les matériels photographiques contenant ces colorants, une fois développés, et en particulier les épreuves sur papier, présentent avec le temps l'inconvénient d'une nette tendance à jaunir à la lumière du jour, par suite de la présence du copulant résiduel.

Dans le brevet Allemagne DAS n° 1.163.114 du 6 novembre 1962, il est indiqué, à titre de copulants pour le cyano, des 2-uréido-phénols qui auraient la propriété de remédier aux inconvénients connus ci-dessus mentionnés. La demanderesse connaît bien les composés du type indiqué dans ce brevet antérieur, mais elle n'a pas jugé qu'ils étaient utilement applicables, à cause du maximum d'absorption extrêmement retardé des colorants qui en dérivent par développement chromogène. Ce maximum, dans les colorants issus des copulants à incorporer dans l'émulsion, se situe en effet entre 610 et 610 mμ, avec des pointes jusqu'à 645 mμ, ce qui rend pratiquement inutilisables ces copulants pour un procédé de photographie en couleurs selon la technique soustractive.

Or, il a été trouvé que des dérivés des 2-uréido-phénols de formule générale :



où X représente l'hydrogène, un ou plusieurs substituants en position 4, 5, 6 du noyau aryle, par exemple des atomes d'halogènes, ou des groupes méthyliques, sulfoniques, etc.;

Y représente les groupements -NH-CO-, -CO-NH-, -NHSO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>NH-;

R représente H, un radical alcoyle ou un radical aryle qui peut avoir des substituants tels qu'un ou plusieurs groupes solubilisants et/ou une ou plusieurs chaînes aliphatiques linéaires ou ramifiées,

donnent, par réaction avec les produits d'oxydation d'un révélateur chromogène, tel par exemple que la p-diéthylaminoaniline, des colorants bleus-verts qui joignent à une grande stabilité à la lumière une courbe d'absorption dont le maximum est centré dans la zone spectrale demandée par la majeure partie des matériels en couleurs réalisés selon le procédé soustractif trichromique.

On a reporté dans les tableaux suivants, à titre comparatif, dans la colonne I, les copulants répondant à la formule générale du brevet antérieur et, dans la colonne II, des copulants répondant à la formule générale de la présente invention, avec les maxima correspondants d'absorption des colorants issus de ces copulants par développement chromogène.

(Voir tableau, pages suivantes)

Les copulants énumérés dans le tableau sous les numéros I à XVIII ont été préparés de la manière suivante.

Copulant 1. — 10,9 g de o-aminophénol sont dissous dans le dioxane. A la solution chaude, on

~~24/553~~  
564 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

50 MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

564 de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

52

Procédé pour la production d'images photographiques en couleurs et matériel photographique correspondant. (Invention : Remo MAGAGNOLI et Enzo CORALUPPI.)

Société dite : FERRANIA S. P. A. résidant en Italie.

Demandé le 8 décembre 1965, à 16<sup>h</sup> 15<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 19 septembre 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 44 du 28 octobre 1966.)

(Demande de brevet déposée en Italie le 12 décembre 1964, sous le n° 26.509/64, au nom de la demanderesse.)

FRANCE

DIV. 120

457.172

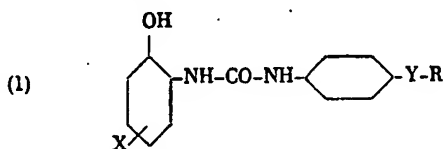
G 03 c

L'invention est relative à un procédé pour la production d'images photographiques en couleurs dans les tons bleu-vert, par développement chromogène, ainsi qu'à un matériel photographique pour la mise en œuvre de ce procédé.

Pour obtenir des images bleues-vertes, on utilise, comme on le sait, des formateurs de colorants (copulants) o-naphtoliques et phénoliques substitués en position 2 et 3 par rapport à OH, en général avec des groupes carbonamidiques, acylaminiques, sulfonamidiques ou sulfonacylamidiques. Parmi ces composés, on préfère toujours la série des naphthols, du fait que les copulants dérivés des phénols donnent naissance par développement chromogène, comme on le sait, à des colorants qui sont peu stables à la lumière; en outre, les matériels photographiques contenant ces colorants, une fois développés, et en particulier les épreuves sur papier, présentent avec le temps l'inconvénient d'une nette tendance à jaunir à la lumière du jour, par suite de la présence du copulant résiduel.

Dans le brevet Allemagne DAS n° 1.163.114 du 6 novembre 1962, il est indiqué, à titre de copulants pour le cyano, des 2-uréido-phénols qui auraient la propriété de remédier aux inconvénients connus ci-dessus mentionnés. La demanderesse connaît bien les composés du type indiqué dans ce brevet antérieur, mais elle n'a pas jugé qu'ils étaient utilement applicables, à cause du maximum d'absorption extrêmement retardé des colorants qui en dérivent par développement chromogène. Ce maximum, dans les colorants issus des copulants à incorporer dans l'émulsion, se situe en effet entre 610 et 610 mμ, avec des pointes jusqu'à 645 mμ, ce qui rend pratiquement inutilisables ces copulants pour un procédé de photographie en couleurs selon la technique soustractive.

Or, il a été trouvé que des dérivés des 2-uréido-phénols de formule générale :



où X représente l'hydrogène, un ou plusieurs substituants en position 4, 5, 6 du noyau aryle, par exemple des atomes d'halogènes, ou des groupes méthyliques, sulfoniques, etc.;

Y représente les groupements -NH-CO-, -CO-NH-, -NHSO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>NH-;

R représente H, un radical alcoyle ou un radical aryle qui peut avoir des substituants tels qu'un ou plusieurs groupes solubilisants et/ou une ou plusieurs chaînes aliphatiques linéaires ou ramifiées,

donnent, par réaction avec les produits d'oxydation d'un révélateur chromogène, tel par exemple que la p-diéthylaminoaniline, des colorants bleus-verts qui joignent à une grande stabilité à la lumière une courbe d'absorption dont le maximum est centré dans la zone spectrale demandée par la majeure partie des matériels en couleurs réalisés selon le procédé soustractif trichromique.

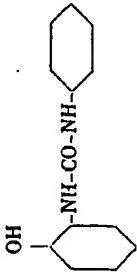
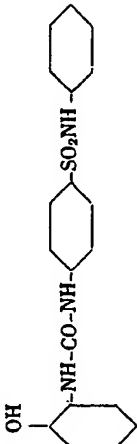
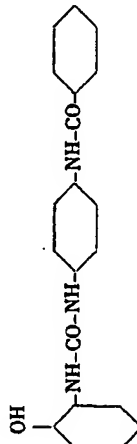
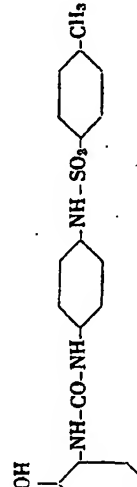
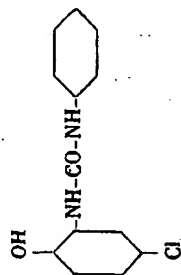
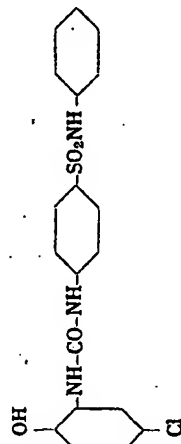
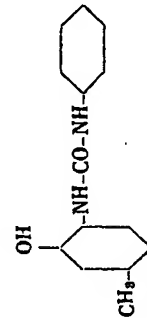
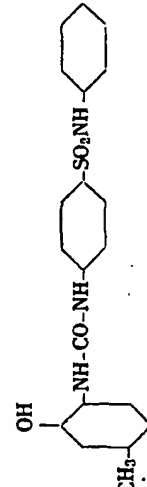
On a reporté dans les tableaux suivants, à titre comparatif, dans la colonne I, les copulants répondant à la formule générale du brevet antérieur et, dans la colonne II, des copulants répondant à la formule générale de la présente invention, avec les maxima correspondants d'absorption des colorants issus de ces copulants par développement chromogène.

(Voir tableau, pages suivantes)

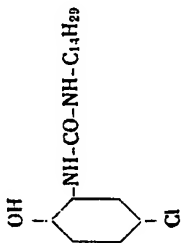
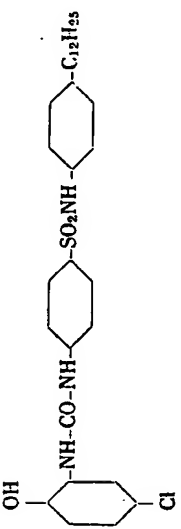
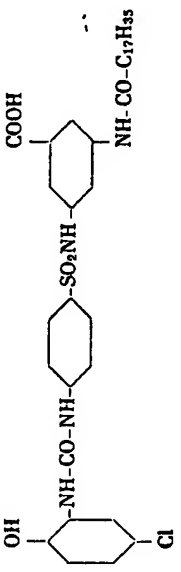
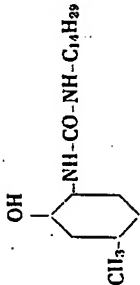
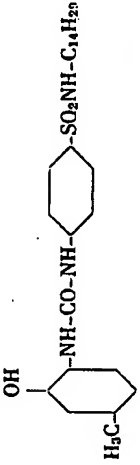
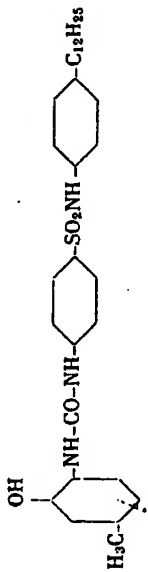
Les copulants énumérés dans le tableau sous les numéros I à XVIII ont été préparés de la manière suivante.

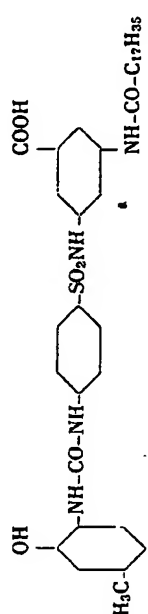
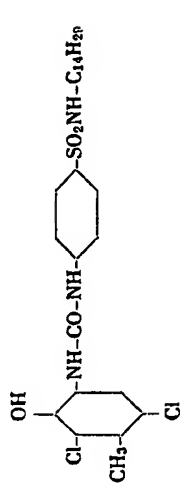
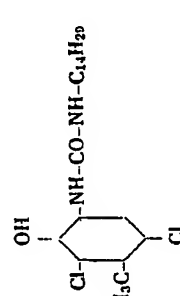
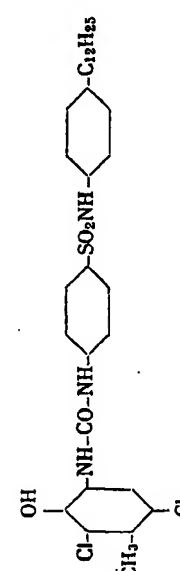
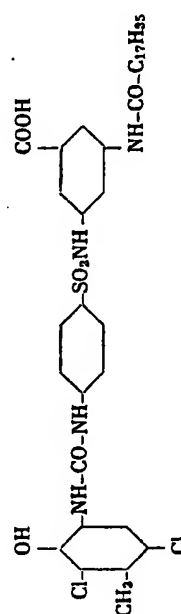
Copulant I. — 10,9 g de o-aminophénol sont dissous dans le dioxane. A la solution chaude, on

TABLEAU

Numéros	Colonne I	Maximum d'absorption m $\mu$	Numéros	Colonne II	Maximum d'absorption m $\mu$
1		650	I		668
			II		657
			III		662
2		630	IV		680
3		640	V		655

4	672	VI	695
5	627	VII	667
		VIII	655
		IX	655
		X	652

Numéros	Colonne I	Maximum d'absorption mμ	Numéros	Colonne II	Maximum d'absorption mμ
6		630	XI		668
			XII		658
7		618	XIII		648
			XIV		655

640		XV			
656		XVI	608		8
668		XVII			
652		XVIII			

ajoute 21,75 g de p-chlorosulfo-phényl-isocyanate et on laisse chauffer au reflux pendant une heure. La solution obtenue est versée dans une solution bouillante de 7,45 g d'aniline dans le dioxanne et la pyridine. Après purification à l'éthanol-eau, on isole 36 g d'un produit à point de fusion 203-205 °C.

*Copulant II.* — 2,43 g de 2-p'-amino-phényl-uréido-phénol sont mis en suspension dans le dioxanne et la pyridine, et additionnés de 1,4 g de chlorure de benzoyle. On chauffe au reflux. On laisse décanter la solution et on la verse dans l'acide chlorhydrique dilué. On obtient 3,5 g d'un produit qui est ensuite purifié, à l'aide d'une solution hydro-alcoolique, jusqu'à l'obtention d'un produit agglutinant à 190 °C.

On prépare le 2'-p'-amino-phényluréidophénol par réduction d'une solution alcoolique du dérivé nitré par l'hydrogène à la température ambiante, en utilisant du carbone au palladium comme catalyseur. Le produit s'agglomère à 200 °C.

Le 2-p'-nitro-phényluréidophénol est obtenu à son tour en dissolvant 10,9 g de o-aminophénol dans le dioxanne. A la solution à 15-16 °C, on ajoute 16,4 g de p-nitrophényl-isocyanate en solution dans le dioxanne. Après purification à l'éthanol-eau, on isole 25 g d'un produit à P.F. 213-215 °C.

*Copulant III.* — 2,43 de 2-p'-aminophényl-uréidophénol sont dissous dans la pyridine. A la solution on ajoute 1,9 g de p-sulfochlorure de toluène, on laisse au reflux pendant une heure et on verse ensuite dans l'acide chlorhydrique dilué. On obtient 3,6 g d'un produit qui est ensuite purifié à l'éthanol-eau, jusqu'à l'obtention d'un produit à P.F. 183-186 °C.

*Copulant IV.* — Il est séparé en procédant de même que pour le copulant I, en utilisant le 2-amino-4-chlorophénol à la place du o-aminophénol; on obtient un produit ayant un P.F. 205-207 °C.

*Copulant V.* — Il est obtenu selon le même procédé que le copulant I, en remplaçant l'o-aminophénol par le 2-amino-5-méthylphénol. Après purification on obtient un produit à P.F. 192-193 °C.

*Copulant VI.* — Il est obtenu en procédant comme pour le copulant I, en utilisant le 2-amino-5-méthyl-4,6-dichlorophénol à la place de l'o-aminophénol. Le produit obtenu présente un P.F. de 232-234 °C.

*Copulant VII.* — 10,9 g de o-aminophénol sont dissous dans le dioxanne. A la solution chaude, on ajoute 21,75 g de p-chlorosulfo-phénylisocyanate et on laisse au reflux pendant une heure. La solution est versée dans une solution bouillante de 21,33 g de p-dodécylaniline dans le dioxanne et la pyridine. On isole 50 g d'un produit qui, après

suspension dans le benzol, présente un P.F. de 141-144 °C.

*Copulant VIII.* — La préparation est faite comme pour le copulant VII. Dans ce cas, on remplace la p-dodécylaniline par l'acide 3-amino-5-stéaroyl-aminobenzoïque. On isole 63 g d'un produit, cristallisé par l'acétonitrile, à P.F. 154-158 °C.

*Copulant IX.* — 2,43 g de 2-p'-aminophényl-uréidophénol sont mis en suspension dans le dioxanne, additionnés de 2,39 g de chlorure de m-chlorosulfo-benzoyle et laissés au reflux pendant une heure. La solution obtenue est versée dans une solution bouillante de 3,76 g d'acide 3-amino-5-stéaroyl-aminobenzoïque dans le dioxanne et la pyridine. Après purification à l'acétone, puis à l'éther de pétrole, on isole 7,6 g d'un produit à P.F. 158-162 °C.

*Copulant X.* — 2,43 g de 2-p'-aminophényl-uréidophénol sont mis en suspension dans le dioxanne et la pyridine. A la température ambiante, on ajoute 6,21 g de 3-chlorosulfo-(3'-carboxy-5'-stéaroylamino)-benzylanilide. On porte au reflux pendant une heure et on obtient une solution. On verse dans l'acide chlorhydrique dilué. 7,6 g de produit sont isolés à l'acétone et à l'éther de pétrole. P.F. 160-164 °C.

La 3-chlorosulfo-(3'-carboxy-5'-stéaroylamino)-benzanilide est préparée en chauffant à l'ébullition une solution d'acide 3-amino-5-stéaroylaminobenzoïque dans l'acétone, additionnée d'un sulfo-benzo-dichlorure, et en laissant au reflux pendant une heure. Après lavage à l'acétone, on obtient un produit à P.F. 198-200 °C.

*Copulant XI.* — On procède comme pour le copulant VII, en remplaçant l'o-aminophénol par le 2-amino-4-chlorophénol. On obtient un produit à P.F. 168-169 °C.

*Copulant XII.* — On procède comme pour le copulant VIII en remplaçant l'o-aminophénol par le 2-amino-4-chlorophénol. Après purification à l'éthanol et l'acétonitrile, on obtient un produit à P.F. 174-175 °C.

*Copulant XIII.* — 12,3 g de 2-amino-5-méthylphénol sont dissous dans le dioxanne. A la solution chaude, on ajoute 21,7 g de p-chlorosulfo-phénylisocyanate et on laisse au reflux pendant une heure. La solution formée est versée dans une solution bouillante de 20,2 g de tétradécylamine dans le dioxanne et la pyridine. On isole 50 g d'un produit qui, après cristallisation à l'acétonitrile, présente un P.F. de 148-152 °C.

*Copulant XIV.* — On procède comme pour le copulant VII en remplaçant l'o-aminophénol par le 2-amino-5-méthylphénol. Après purification au benzol et à l'éther de pétrole, on obtient un produit à P.F. 122-124 °C.

*Copulant XV.* — On le prépare comme le copu-

lant VIII, en remplaçant l'o-aminophénol par le 2-amino-5-méthylphénol. On obtient un produit à P.F. 162-164 °C.

*Copulant XVI.* — On le prépare comme le copulant XIII, en remplaçant l'o-aminophénol par le 2-amino-5-méthyl-4,6-dichlorophénol; P.F. 126-130 °C.

*Copulant XVII.* — On procède comme pour le copulant VII, en utilisant le 2-amino-5-méthyl-4,6-dichlorophénol à la place de l'o-aminophénol. Après cristallisation à l'acétonitrile, on obtient un produit à P.F. 193-195 °C.

*Copulant XVIII.* — On procède comme pour le copulant VIII, en remplaçant l'o-aminophénol par le 2-amino-5-méthyl-4,6-dichlorophénol. P.F. 147-167 °C.

Tous les composés ci-dessus décrits peuvent être utilisés pour la production d'images photographiques en couleurs selon le procédé du développement chromogène, en suivant des techniques connues illustrées par les exemples suivants.

*Exemple 1.* — Un échantillon de matériel photographique à émulsion à l'halogénure d'argent est exposé, puis traité dans un révélateur chromogène dont la composition est la suivante :

Carbonate de sodium anhydre, 20 g;  
Sulfite de sodium anhydre, 0,5 g;  
Sulfate de N,N-diéthyl-p-phénylène-diamine, 1 g;  
Copulant I, g;  
Eau, q.s.p. 1 000 cm<sup>3</sup>.

Le matériel développé est rincé, puis traité dans un bain de blanchiment, rincé, fixé, rincé et séché. On obtient ainsi une image colorée en bleu-vert, due à la formation d'un colorant dont le maximum d'absorption se situe à 668 mμ.

De façon analogue, si on remplace, dans la composition du bain de développement, le copulant I par les copulants II, III, IV, V et VI, on obtient des images cyano, dues à des colorants dont les maxima d'absorption sont respectivement à 657, 662, 680, 655 et 695 mμ.

Selon le même procédé, on obtient à partir des composés 1, 2, 3 et 4 de la colonne 1 du tableau, des colorants dont le maximum d'absorption est respectivement situé à 650, 630, 640 et 672 mμ.

*Exemple 2.* — 10 g du copulant VIII sont mis en solution dans 20 cm<sup>3</sup> de méthanol, 15 cm<sup>3</sup> de solution 2N de NaOH et 250 cm<sup>3</sup> d'eau. Cette solution est ajoutée, selon la technique ordinaire, à 1 kg d'une émulsion photographique aux halogénures d'argent, laquelle est ensuite appliquée sur un support. Le matériel photosensible ainsi préparé est exposé, puis développé à l'aide d'un révélateur chromogène à la diéthyl-p-phénylène-diamine.

Après traitement de blanchiment et fixation, on

obtient, dans les parties exposées, une image d'un colorant bleu-vert dont le maximum d'absorption est à 655 mμ.

De façon analogue on peut utiliser les copulants VII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII et XVIII qui, respectivement, donnent des colorants dont le maximum d'absorption se situe à 667, 655, 652, 668, 658, 648, 655, 640, 656, 668 et 652 mμ. Les composés 5, 6, 7 et 8 de la première colonne du tableau donnent par contre des colorants dont le maximum d'absorption est respectivement à 627, 630, 618 et 608 mμ.

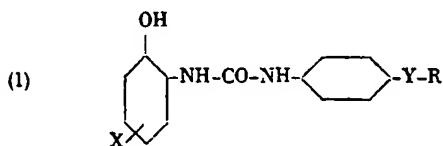
*Exemple 3.* — Les copulants VII, XI, XIII et XVI peuvent être également utilisés de la manière suivante.

10 g du copulant sont dissous à 50 °C dans 20 cm<sup>3</sup> de dibutylphthalate et 60 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle. Cette solution est ajoutée à 200 cm<sup>3</sup> d'une solution à 4 % d'une gélatine inerte contenant également 10 cm<sup>3</sup> de solution à 10 % de Tergitol 4 (tétradécyl-sulfonate de sodium produit par l'Union Carbide Corporation). Le tout est passé dans un homogénéiseur convenable et la dispersion obtenue est ajoutée à 1 kg d'une émulsion photographique aux halogénures d'argent, qui est ensuite appliquée sur un support. Le matériel photosensible ainsi obtenu est exposé, puis développé à l'aide d'un révélateur chromogène à la diéthyl-p-phénylène-diamine. Après traitement de blanchiment et fixation, on obtient, sur les parties exposées, une image bleu-vert due à la formation des colorants dont les maxima d'absorption ont déjà été indiqués à propos de l'exemple 2.

#### RÉSUMÉ

L'invention est relative à un procédé pour l'obtention d'images photographiques en couleurs par développement chromogène de couches d'émulsions aux halogénures d'argent en présence de copulants de la série phénolique, ce procédé présentant les caractéristiques suivantes :

1° On utilise comme copulants, des composés répondant à la formule générale :



dans laquelle :

X représente l'hydrogène, un ou plusieurs substituants en position 4, 5, 6 du noyau aryle, tels qu'un atome d'halogène, ou des groupes méthyles, sulfoniques, etc.;



[1.457.172]

— 8 —

Y représente les groupements:  $\text{-NH-CO-}$ ,  $\text{-CO-NH-}$ ,  $\text{-NH-SO}_2\text{-}$ ,  $\text{-SO}_2\text{-NH-}$ ;

R représente H, un radical alcoyle ou un radical aryle qui peut avoir des substituants, par exemple un ou plusieurs groupes solubilisants et/ou

une ou plusieurs chaînes aliphatiques linéaires ou ramifiées.

2° L'invention est relative à des images photographiques obtenues par le procédé selon 1°.

Société dite : FERRANIA S. P. A.

Par procuration :

Plasseraud, Devant, Gutmann, Jacquelin, Lemoine